

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年4月25日 (25.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/33233 A1

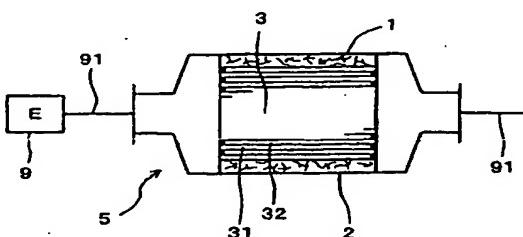
- (51) 国際特許分類: F01N 3/28, D04H 1/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09103
- (22) 国際出願日: 2001年10月17日 (17.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-316798
2000年10月17日 (17.10.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-8604 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西川
- (53) 代理人: 恩田博宣(ONDA, Hironori); 〒500-8731 岐阜県岐阜市大宮町2丁目12番地の1 Gifu (JP).
- (81) 指定国(国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: HOLDING SEAL MATERIAL FOR CATALYTIC CONVERTER AND METHOD OF MANUFACTURING THE HOLDING SEAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 触媒コンバータ用保持シール材及びその製造方法

WO 02/33233 A1



(57) Abstract: A holding seal material for catalytic converter (1) disposed between a cylindrical catalyst carrier (3) and a tubular metal shell (2) covering the outer periphery of the catalyst carrier (3), comprising a fiber aggregate mainly composed of aluminum-silica based ceramic fiber having a mullite crystal content of 10 w.% or less, wherein a needle punch treatment is applied to the fiber aggregate, whereby an extremely low pollution catalytic converter having an excellent durability and assemblage can be provided.

[統葉有]



(57) 要約:

触媒コンバータ用保持シール材（1）は、円柱状の触媒担持体（3）と、その触媒担持体（3）の外周を覆う筒状の金属製シェル（2）との間に配置される。保持シール材（1）は、ムライト結晶含有量が10重量%以下のアルミナーシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。改良された保持シール材により耐久性及び組み付け性に優れ、極めて低公害な触媒コンバータが提供される。

明細書

触媒コンバータ用保持シール材及びその製造方法

[技術分野]

本発明は、触媒コンバータに係り、詳しくは、触媒コンバータ用保持シール材及びその製造方法に関する。

[背景技術]

従来、車両用、特に自動車の動力源として、ガソリンや軽油を燃料とする内燃機関が百年以上にわたり用いられてきた。しかしながら、排気ガスが健康や環境に害を与えることが問題となり、それ以降は排気ガス中に含まれているCO、NO_x、PM等を除去する装置である排気ガス浄化用触媒コンバータが各種提案されるに至っている。通常の排気ガス浄化用触媒コンバータは、触媒担持体と、触媒担持体の外周を覆う金属製シェルと、両者間のギャップに配置される保持シール材とを備えている。触媒担持体には、例えばハニカム状に成形したコーチェライト担体が用いられており、そのコーチェライト担体には白金等の触媒が担持されている。

触媒コンバータの保持シール材は、自動車の走行中における触媒担持体と金属製シェルとの接触による触媒担持体の破損を防ぎつつ、金属製シェルと触媒担持体とのギャップからのガスのリークを防ぐという役割を有する。また、保持シール材は、使用開始初期から触媒を効率よく反応させるべく、金属製シェルとの断熱を図るという役割も果たしている。そして、これらの役割を果たし得る好適な材料としては、アルミナシリカ系セラミックファイバのマット状物が知られている。

ところで、アルミナシリカ系セラミックファイバのマット状物は嵩高い。このため、保持シール材については、触媒担持体への組み付け性を改善する必要がある。上記の事情から、従来、無機纖維のマット状物に有機バインダを含浸することによりマット状物を肉薄化する技術が提案されている。

ところが、有機バインダの含浸を行った保持シール材の場合、ギャップに配置した状態で使用すると、排気ガスの熱によって有機バインディングが分解し、その分解ガスが大気中に放出されてしまう。このような有機バインダは、組み付け性を改善するために最低でも数重量%以上含浸されている必要がある。ゆえに、従来においては、好適な組み付け性を維持しつつ、従来までのレベルよりもさらに高度な低公害性を実現することは非常に困難な状況にあった。

また、近年ではエンジンの高性能化に伴い、次第に排気ガスが高温化する傾向にある。例えば、高燃費のリーンバーンエンジンでは排気ガス温度が1000°C近くにも達するため、高温に晒された保持シール材の発生面圧が比較的短期間のうちに低下してしまう。よって、早期のうちにギャップ部分のシール性や担持体の保持性が悪化し、耐久性に劣る触媒コンバータとなってしまう。

[発明の開示]

本発明の第1の目的は、耐久性及び組み付け性に優れるにもかかわらず極めて低公害な触媒コンバータを提供することにある。

本発明の第2の目的は、上記の優れた触媒コンバータを実現するうえで好適な触媒コンバータ用保持シール材及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第1の態様では、触媒担持体と、その触媒担持体を覆う金属製シェルとの間に配置される保持シール材が提供される。保持シール材は、ムライト結晶含有量が10重量%以下のアルミナーサシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。

本発明の第2の態様では、触媒担持体と、その触媒担持体を覆う金属製シェルとの間に配置される保持シール材が提供される。保持シール材は、ムライト結晶含有量が0.5重量%～4重量%のアルミナーサシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。

本発明の第3の態様では、触媒担持体と、その触媒担持体を覆う金属製シェルとの間に配置される保持シール材が提供される。保持シール材は、ムライト結晶含有量が10%以下のアルミナーサシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖

維集合体からなり、セラミックファイバの一部同士は纖維集合体の厚さ方向に交絡している。

本発明の第4の態様では、触媒担持体と、その触媒担持体を覆う金属製シェルとの間に配置される触媒コンバータ用保持シール材の製造方法が提供される。その製造方法は、アルミニウム塩、シリカゾル及び有機重合体を混合してなる水溶液を材料として紡糸を行いアルミナーサリカ系セラミックファイバを作製する工程と、アルミナーサリカ系セラミックファイバを積層して纖維集合体を作製する工程と、纖維集合体に対してニードルパンチ処理を施す工程と、ニードルパンチ処理された纖維集合体を焼成してムライト結晶含有量が10重量%以下の纖維集合体からなる保持シール材を作製する工程とを含む。

本発明の第5の態様では、触媒コンバータが提供される。触媒コンバータは、触媒担持体と、触媒担持体を覆う金属製シェルと、触媒担持体と金属製シェルとの間に配置される保持シール材とを含む。保持シール材は、ムライト結晶含有量が10重量%以下のアルミナーサリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。

本発明の第6の態様では、触媒コンバータが提供される。触媒コンバータは、触媒担持体と、触媒担持体を覆う金属製シェルと、触媒担持体と金属製シェルとの間に配置される保持シール材とを含む。保持シール材は、ムライト結晶含有量が0.5重量%～4重量%のアルミナーサリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されされている。

本発明の第7の態様では、触媒コンバータが提供される。触媒コンバータは、触媒担持体と、触媒担持体を覆う金属製シェルと、触媒担持体と金属製シェルとの間に配置される保持シール材とを含む。保持シール材は、ムライト結晶含有量が10%以下のアルミナーサリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、セラミックファイバの一部同士は前記纖維集合体の厚さ方向に交絡している。

「図面の簡単な説明】

図1は、本発明に従う一実施形態の触媒コンバータの使用状態説明図。

図2は、本発明に従う一実施形態の触媒コンバータの概略断面図。

図3(a)は、図2の触媒コンバータに用いられる保持シール材の平面図。

図3(b)は、図2の触媒コンバータの組み付け方法を説明するための概略斜視図。

図3(c)は、組み付けが完成した触媒コンバータの概略斜視図。

図4は、触媒コンバータに用いられる保持シール材におけるムライト結晶含有量と面圧との関係を示すグラフ。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明に従う一実施形態の自動車排気ガス浄化装置用触媒コンバータ5を図1～図4に基づき詳細に説明する。

図1に示されるように、触媒コンバータ5は、自動車の車体92において、エンジン9の排気管91の途中に設けられる。なお、エンジン9から触媒コンバータ5までの距離は比較的短いため、触媒コンバータ5には約700℃～900℃の高温の排気ガスが供給される。エンジンがリーンバーンエンジンである場合には、触媒コンバータ5には約900℃～1000℃という、さらに高温の排気ガスが供給される。

図2に示されるように、触媒コンバータ5は、円柱状の触媒担持体3と、触媒担持体3の外周を覆う金属製シェル2と、触媒担持体3と金属製シェル2との間のギャップに配置される保持シール材1とを備える。

触媒担持体3は、コーチェライト等に代表されるセラミック材料を用いて作製されている。また、触媒担持体3は、軸線方向に沿って延びる多数のセル31、32を有するハニカム構造体であることが好ましい。なお、セル壁には排気ガス成分を浄化しうる白金やロジウム等の触媒が担持されている。

金属製シェル2は、例えば組み付けに際して圧入方式を採用する場合には、断面O字状の金属製円筒部材であることが好ましい。なお、円筒部材を形成するための金属材料には、耐熱性や耐衝撃性に優れた金属が選択されることが好ましい。圧入方式に代えていわゆるキャニング方式を採用する場合には、断面O字状の金

属製円筒部材を軸線方向に沿って複数片に分割することにより形成された金属製シェル（即ちクラムシェル）が用いられる。

そのほか、組み付けに際して巻き締め方式を採用する場合には、例えば断面C字状ないしU字状の金属製円筒部材（即ち、軸線方向に沿って延びる1つのスリット（開口部）が形成された金属製円筒部材）が用いられる。この場合、触媒担持体3の組み付けに際し、その表面に保持シール材1が固定された触媒担持体3を金属製シェル2内に収め、その状態で金属製シェル2を巻き締めた後にスリット開口端が接合（溶接、接着、ボルト締め等）される。溶接、接着、ボルト締め等といった接合作業は、キャニング方式を採用したときにも同様に行われる。

図3(a)に示されるように、保持シール材1は長尺状のマット状物であって、その一端には凹状合わせ部11が設けられ、他端には凸状合わせ部12が設けられている。触媒担持体3への巻き付け時には、凸状合わせ部12が凹状合わせ部11に係合する。

保持シール材1は、ムライト結晶含有量が0重量%以上かつ10重量%以下のアルミナ・シリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなる。言い換えると、保持シール材1は、ムライト結晶を含有しないかまたは10重量%以下含有するアルミニウムシリコンスピネル型化合物からなるセラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなる。このような化学組成であると、耐熱性に優れ、かつ圧縮荷重印加時の反発力が高い保持シール材1が得られる。従って、保持シール材1がギャップに配置された状態で高温に遭遇したときであっても、面圧の低下が起こりにくくなる。この場合、ムライト結晶含有量は0.5重量%～4重量%であることがより好ましい。また、上記のアルミニウムシリコンスピネル型化合物としては、例えば γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 α -アルミナ等が挙げられる。

アルミナ・シリカ系セラミックファイバの化学組成は、アルミナ68重量%～83重量%かつシリカ32重量%～17重量%であることが好ましく、具体的には $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 72 : 28$ であることがより好ましい。

アルミナが68重量%未満の場合またはシリカが32重量%を超える場合には、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそ

れがある。アルミナが83重量%を超える場合またはシリカが17重量%未満の場合についても同様に、耐熱性の向上及び圧縮荷重印加時の反発力の向上を十分に達成できなくなるおそれがある。

纖維集合体は、纖維交絡処理の一種であるニードルパンチ処理により作製される。このため、ニードルパンチ箇所においてセラミックファイバの一部同士が纖維集合体の厚さ方向に交絡し、纖維集合体は厚さ方向に圧縮された状態で肉薄化されている。なお、ニードルパンチ処理においては、例えば多数の針を立設させた板状治具（ニードルボード）が用いられる。

ニードルパンチ箇所の存在密度は、 100 cm^2 あたり10個～500個であることが好ましく、さらには20個～250個であることがより好ましい。

ニードルパンチ箇所の存在密度が 100 cm^2 あたり10個未満であると、保持シール材1を厚さ方向に確実に圧縮することができず、好適な組み付け性を達成する程度まで十分に保持シール材1を肉薄化できなくなるおそれがある。一方、ニードルパンチ箇所の存在密度が 100 cm^2 あたり500個を超えると、保持シール材1を十分に肉薄化することができる反面、多数のニードルパンチ箇所の存在により、圧縮荷重印加時の反発力を高くすることができなくなるおそれがある。

上記のニードルパンチ処理が施され、かつ組み付け前の保持シール材1の嵩密度（G B D）は、 0.1 g/cm^3 ～ 0.6 g/cm^3 、さらには 0.2 g/cm^3 ～ 0.4 g/cm^3 であることが好ましい。また、保持シール材1の組み付け状態における充填密度も上記と同程度に設定されることが好ましい。嵩密度や充填密度が小さすぎると、発生面圧が低下して触媒担持体3を確実に保持できなくなるおそれがある。一方、嵩密度や充填密度が大きすぎると、剛性が高くなる反面可撓性が失われるため、組み付け作業が困難になるおそれがある。

保持シール材1を構成するセラミックファイバ中に含まれる有機成分（有機バインダ）は、1重量%以下、さらには0.1重量%以下、特には0.01重量%以下であることが好ましい。有機バインダの含有量が多くなって数重量%以上になると、排気ガスの熱によって分解され、大気中に放出されるガスの量が増加してしまう。ゆえに、従来までのレベルよりもさらに高度な低公害性を実現することが非常に困難になる。

組み付け前の状態における保持シール材1の厚さは、触媒担持体3と金属製シェル2との間のギャップの1.1倍～4.0倍程度、さらには1.5倍～3.0倍程度であることが望ましい。厚さが1.1倍未満であると、高い担持体保持性を得ることができず、触媒担持体3が金属製シェル2に対してズレたりガタついたりするおそれがある。この場合には高いシール性も得られなくなるため、ギャップ部分からの排気ガスのリークが起こりやすくなり、高度な低公害性を実現できなくなってしまう。また、厚さが4.0倍を超えると、特に圧入方式を採用した場合には、触媒担持体3の金属製シェル2への配置が困難になってしまふ。よって、組み付け性の向上を達成できなくなるおそれがある。

また、保持シール材1を構成するアルミナシリカ系セラミックファイバの平均纖維径は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、さらには $7\text{ }\mu\text{m}$ ～ $13\text{ }\mu\text{m}$ 程度であることがより好ましい。セラミックファイバの平均纖維長は、 0.1 mm ～ 100 mm 程度であることが好ましく、さらには 2 mm ～ 50 mm 程度であることがより好ましい。セラミックファイバの纖維自体の引っ張り強度は、 0.1 GPa 以上、特には 0.5 GPa 以上であることが好ましい。

次に、保持シール材1の製造手順について説明する。

まず、アルミニウム塩、シリカゾル及び有機重合体を溶媒である水に混合し、紡糸液を作製する。この場合、紡糸液に消泡剤等が添加されていてもよい。なお、アルミニウム塩及びシリカゾルの比率を変更することにより、アルミナシリカ系セラミックファイバの化学組成をある程度コントロールすることができる。

次いで、得られた紡糸液を減圧濃縮することにより、紡糸に適した濃度・温度・粘度等に調製した紡糸液を作成する。ここでは、20重量%程度であった紡糸液を30重量%～40重量%程度に濃縮することが好ましい。

さらに、調製後の紡糸液を紡糸装置のノズルから空気中に連続的に噴出するとともに、形成されたアルミナシリカ系セラミックファイバを延伸しながら巻き取るようにする。この場合、例えば乾式圧力紡糸法などが採用されることが好ましい。

上記の紡糸工程を経て得られたアルミナシリカ系セラミックファイバの長纖維を所定長さにチョップしてある程度短纖維化した後、これを水に分散させる。

得られたファイバ分散液を成形治具内に流し込んで加圧・乾燥することにより、纖維が積層されたマット状物を得る。

上記の積層工程を経て得られたマット状物（纖維集合体）に対して、上述した治具を用いてニードルパンチ処理を施す。この処理により、未硬化かつ柔軟な纖維同士が確実にかつ均一に絡み合った状態となる。

次に、ニードルパンチ処理を経た纖維集合体を焼成することにより、未硬化かつ柔軟であった纖維を乾燥・焼結させ、硬化させる。この場合、焼成によって得られる纖維集合体におけるムライト結晶含有量が10重量%以下となるような焼成条件を設定する必要がある。

例えば、焼成工程における焼成温度は1100°C～1300°Cに設定されることが好ましい。焼成温度が1100°C未満であると、アルミナーサシリカ系セラミックファイバを完全に乾燥・焼結させることができず、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材1に確実に付与できなくなるおそれがある。逆に、焼成温度が1300°Cを超えると、アルミナーサシリカ系セラミックファイバにおけるムライト結晶化が進行しやすくなる。このため、ムライト結晶含有量を10重量%以下に抑えることが困難になり、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材1に確実に付与できなくなるおそれがある。

また、焼成時間は1分～60分に設定されることが好ましい。焼成時間が1分未満であると、アルミナーサシリカ系セラミックファイバを完全に乾燥・焼結させることができず、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材1に確実に付与できなくなるおそれがある。逆に、焼成時間が60分を超えると、アルミナーサシリカ系セラミックファイバにおけるムライト結晶化が進行しやすくなる。このため、ムライト結晶含有量を10重量%以下に抑えることが困難になり、優れた耐熱性及び高い圧縮荷重印加時の反発力を保持シール材1に確実に付与できなくなるおそれがある。

このほか、1100°C～1300°Cという高温で焼成を行う際、前処理として200°C～400°Cかつ10分～60分程度の加熱を行っておくことが好ましい。

なお、上記の焼成工程の後、必要に応じて保持シール材1に対する有機バインダの含浸を行った後、さらに保持シール材1を厚さ方向に圧縮成形してもよい。

この場合の有機バインダとしては、アクリルゴムやニトリルゴム等のようなラテックス等のほか、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂等が挙げられる。含浸法としては、浸漬法、スプレー法、ロールコーティング法等といった従来公知の手法を採用することができる。

そして、上記各工程を経て作製された保持シール材1を、触媒担持体3の外周面に巻き付けて固定した後、圧入、キャニングまたは巻き締めを行うことにより、触媒コンバータ5が完成する。

[実施例1]

(実施例1の作製)

実施例1では、触媒担持体3として、外径Φ130mm、長さ100mmのコージェライトモノリスを用いた。また、金属製シェル2として、SUS304製であって、板厚1.5mmかつ内径Φ140mmの円筒状シェルを用いた。そして、マット状の保持シール材1を以下のようにして作製した。

まず、塩基性塩化アルミニウム23.5重量%、コロイダルシリカ20重量%、ポリビニルアルコール10重量%及び少量の消泡剤(n-オクタノール)を水に混合し、よく攪拌して、紡糸液を作製した。

次いで、得られた紡糸液をエバボレータを用いて減圧濃縮することにより、紡糸液の濃度・温度・粘度を調製した。本実施例では、紡糸液の濃度を38重量%、温度を50°C、粘度を1000 poiseに設定するとともに、これを1日静置させておいた。

次いで、1日以上経過した調製後の紡糸液を、乾式圧力紡糸装置のノズルから空气中(20°C、湿度50%)に連続的に噴出し、積層させた。

次に、上記の積層工程を経て得られた纖維集合体に対して、上述した治具を用いてニードルパンチ処理を施した。ここでは、ニードルパンチ箇所の存在密度を、100cm²あたり100個に設定した。

さらに、ニードルパンチ処理が施された纖維集合体に対し、前処理として250°C、30分の加熱を行った後、箱型電気炉内において通常の酸化雰囲気の下、1250°C、10分の焼成を行った。その結果、ムライト結晶含有量が2重量%であるアルミナシリカ系セラミックファイバが得られた。

ちなみに、焼成による得られたアルミナシリカ系セラミックファイバの平均纖維径は9.1 μm、平均纖維長は5 mm、纖維形態は断面略真円状かつ直線状であった。また、セラミックファイバの纖維自体の密度は3.0 g/cm³、引っ張り強度は0.65 GPaであった。セラミックファイバはAl₂O₃ : SiO₂ = 72 : 28の化学組成を有し、かつα-アルミナ及びγ-アルミナを主成分とする。

上記の焼成工程の後、浸漬法によって、保持シール材1に対する有機バインダの含浸を行った後、保持シール材1を厚さ方向に圧縮成形した。ここでは、有機バインダとしてラテックスを選択するとともに、ラテックスの濃度をこの時点で1重量%以下に設定した。

得られた保持シール材1の嵩密度は、この時点で約0.15 g/cm³であった。

そして、上記各工程を経て作製された保持シール材1を、触媒担持体3の外周面に巻き付けて固定した後、金属製シェル2への圧入を行って触媒コンバータ5を完成させた。

(実施例2～5の作製)

実施例2～5においても、基本的には実施例1の手順・条件に従って保持シール材1を作製したうえで、同様の組み付けを行って触媒コンバータ5を完成させた。実施例2、3では、ムライト結晶含有量がそれぞれ3重量%、9.8重量%となるように、実施例1のときよりも焼成時の温度を高く設定した。逆に、実施例4、5では、ムライト結晶含有量がそれぞれ0重量%、1重量%になるように、実施例1のときよりも焼成時の温度を低く設定した。ただし、焼成温度及び焼成時間を、1100℃～1300℃かつ1分～60分の範囲内で設定した。

(比較例1、2の作製)

比較例1、2においても、基本的には実施例1の手順・条件に従って保持シール材1を作製し、同様の組み付けを行って触媒コンバータ5を完成させた。ただし、比較的1、2では温度を1300℃よりも高く設定して焼成を行った。その結果、ムライト結晶含有量はそれぞれ15重量%、20重量%と、各実施例よりも多くなっていた。

(比較例3の作製)

比較例 3においても、基本的には実施例 1の手順・条件に従って保持シール材 1を作製し、同様の組み付けを行って触媒コンバータ 5を完成させた。ただし、ここではニードルパンチ処理を行わない代わりに有機バインダの量を 1.5重量%に増やして、保持シール材 1を作製した。なお、ムライト結晶含有量は 1.5重量%に設定した。

(比較試験の方法及び結果)

上記各実施例 1～5 及び各比較例 1～3 の触媒コンバータ 5を、試験装置にセットして、100℃の排気ガスを 30 分間流した後、保持シール材 1の発生面圧 (MPa) を測定した。その結果を図 4 のグラフに示す。

このグラフによると、とりわけ実施例 1, 2, 5において高い面圧が発生し、次いで実施例 3, 4において高い面圧が発生することがわかった。一方、比較例 1, 2, 3 では、発生面圧が各実施例の値より下回っていたため、明らかに各実施例よりも劣ることがわかった。なお、排気ガスをさらに長い時間流して発生面圧を測定したところ、少なくとも各実施例においては発生面圧の低下が起これにくくなっていた。

また、保持シール材 1の組み付け性については、いずれも好適であった。

さらに、触媒コンバータ 5を実際の自動車に搭載して走行試験を行った後に観察したところ、各実施例については触媒担持体 3に位置ズレや割れは全く生じておらず、排気ガスのガスリークも全く起こっていなかった。一方、発生面圧が相対的に低い各比較例については、触媒担持体 3に位置ズレや割れが発生しやすかった。しかも、排気ガスのガスリークが起こっている比較例もあった。

次に、走行試験を行った際に触媒コンバータ 5を通ってマフラーから外部に放出されたガスをサンプリングし、成分分析を行った。その結果、各実施例については大気汚染の原因となる CO, HC, NO_x 等が極めて少なかったのに対し、各比較例では上記化合物が各実施例よりもいくぶん多く含まれていた。

本実施形態の保持シール材 1は以下の利点を得ることができる。

(1) 本実施形態の保持シール材 1は、ムライト結晶含有量が 1.0重量%以下のアルミナーサシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなる。このため、耐熱性に優れかつ圧縮荷重印加時の反発力が高い。従って、ギャップに

配置された状態で保持シール材1が高温に遭遇したときであっても、発生面圧の低下が起こりにくい。ゆえに、保持シール材1を用いて触媒コンバータ5を構成した場合には、長期にわたって高いシール性及び担持体保持性を維持することができ、耐久性に優れた触媒コンバータ5を得ることができる。

(2) 保持シール材1の纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。このため、ニードルパンチ箇所においてセラミックファイバの一部同士が纖維集合体の厚さ方向に交絡し、厚さ方向に圧縮された状態で肉薄化されている。ゆえに、この纖維集合体は嵩高さが解消されていて、組み付け性に優れている。しかも、纖維集合体を肉薄化するのに要する有機バインダ量は、ニードルパンチ処理を施した分だけ少なくて済む。従って、好適な組み付け性を維持しつつ高度な低公害性を実現することができる。

(3) 本実施形態の保持シール材の製造方法によれば、纖維同士を確実にかつ均一に絡み合わせることができるために、ニードルパンチ箇所の存在密度を低めに設定することが可能となる。以上のこと等から、この製造方法によれば、上記の触媒コンバータ用保持シール材1を簡単にかつ確実に得ることができる。

なお、本発明の実施形態は以下のように変更してもよい。

- ・ニードルパンチ処理以外の機械的な纖維交絡処理法により纖維を交絡させててもよい。さらには、水やエア等の勢いを利用した、非機械的な纖維交絡処理法を採用してもよい。

- ・保持シール材1の形状は任意に変更することが可能である。例えば、凹凸状の位置合わせ部11、12を省略して、より単純な形状にしてもよい。

- ・触媒担持体3の断面形状は真円状に限定されることはなく、例えば楕円状または長円状等であってもよい。この場合、金属製シェル2の断面形状も、それに合わせて楕円状または長円状等に変更してもよい。

- ・触媒担持体3には触媒として貴金属以外のものが担持されていてもよい。

- ・触媒担持体3としては、ハニカム状に成形したコーチェライト担体が用いられるほか、例えば炭化珪素、窒化珪素等のハニカム多孔質焼結体などが用いられてもよい。

- ・本発明の保持シール材1は、排気ガス浄化装置用触媒コンバータ5のみなら

す、例えばディーゼルパティキュレートフィルタ（D P F）や、燃料電池改質器用触媒コンバータ等に使用してもよい。

請求の範囲

1. 触媒担持体（3）と、その触媒担持体を覆う金属製シェル（2）との間に配置される保持シール材（1）において、

保持シール材（1）は、ムライト結晶含有量が10重量%以下のアルミナーシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。

2. 触媒担持体（3）と、その触媒担持体を覆う金属製シェル（2）との間に配置される保持シール材（1）において、

保持シール（1）は、ムライト結晶含有量が0.5重量%～4重量%のアルミナシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されされている。

3. 請求項1または2に記載の保持シール材において、前記アルミナシリカ系セラミックファイバの化学組成は、アルミナ68重量%～83重量%かつシリカ32重量%～17重量%である。

4. 請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシール材において、触媒担持体（3）と金属製シェル（2）との間に配置されたシール材に発生する面圧は、0.02 MPa以上である。

5. 請求項1乃至4のいずれか1項に記載のシール材において、前記ニードルパンチ箇所の存在密度は、100 cm²あたり10個～500個である。

6. 触媒担持体（3）と、その触媒担持体を覆う金属製シェル（2）との間に配置された保持シール材（1）において、

保持シールは、ムライト結晶含有量が10%以下のアルミナシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、前記セラミックファイバの一

部同士は前記纖維集合体の厚さ方向に交絡している。

7. 触媒担持体（3）と、その触媒担持体を覆う金属製シェル（2）との間に配置される触媒コンバータ用の保持シール材（1）の製造方法であって、

アルミニウム塩、シリカゾル及び有機重合体を混合してなる水溶液を材料として紡糸を行つてアルミナシリカ系セラミックファイバを作製する工程と、

アルミナシリカ系セラミックファイバを積層して纖維集合体を作製する工程と、

前記纖維集合体に対してニードルパンチ処理を施す工程と、

前記ニードルパンチ処理された纖維集合体を焼成してムライト結晶含有量が10重量%以下の纖維集合体からなる保持シール材（1）を作製する工程とを備える保持シール材の製造方法。

8. 請求項7に記載の保持シール材の製造方法において、前記焼成工程における焼成温度は1100℃～1300℃である。

9. 請求項8に記載の保持シール材の製造方法において、前記焼成工程における焼成時間は1分～60分である。

10. 触媒コンバータ（5）は

触媒担持体（3）と、

前記触媒担持体を覆う金属製シェル（2）と、

触媒担持体（3）と金属製シェル（2）との間に配置される保持シール材（1）とを備え、

保持シール材（1）は、ムライト結晶含有量が10重量%以下のアルミナシリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維集合体にはニードルパンチ処理が施されている。

11. 触媒コンバータ（5）は

触媒担持体（3）と、
前記触媒担持体を覆う金属製シェル（2）と、
触媒担持体（3）と金属製シェル（2）との間に配置される保持シール材（1）
とを備え、

保持シール（1）は、ムライト結晶含有量が0.5重量%～4重量%のアルミ
ナーサリカ系セラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、かつ纖維
集合体にはニードルパンチ処理が施されされている。

12. 請求項10または11に記載の触媒コンバータにおいて、前記アルミ
ナーサリカ系セラミックファイバの化学組成は、アルミナ68重量%～83重
量%かつシリカ32重量%～17重量%である。

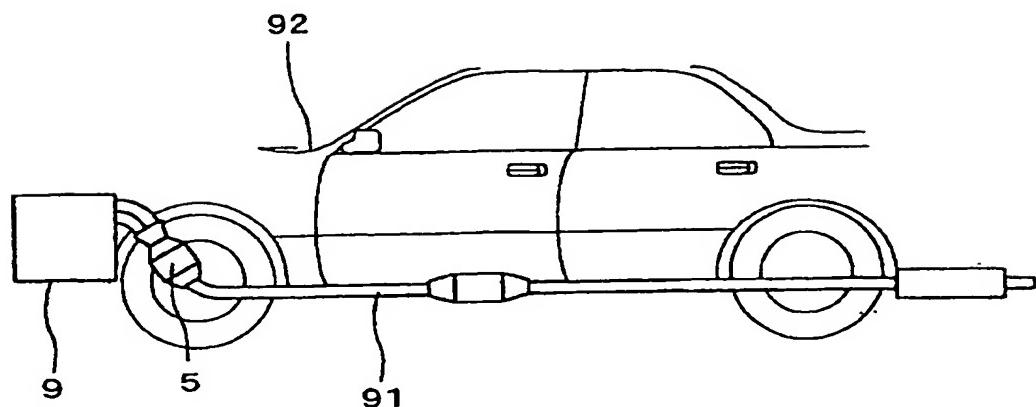
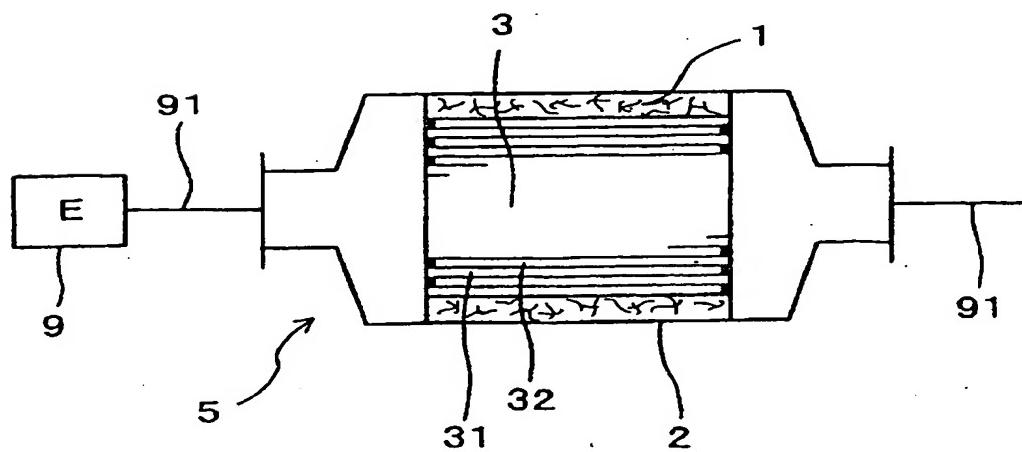
13. 請求項10乃至12のいずれか1項に記載の触媒コンバータにおいて、
触媒担持体（3）と金属製シェル（2）との間に配置されたシール材に発生する
面圧は、0.02MPa以上である。

14. 請求項10乃至13のいずれか1項に記載の触媒コンバータにおいて、
前記ニードルパンチ箇所の存在密度は、100cm²あたり10個～500個であ
る。

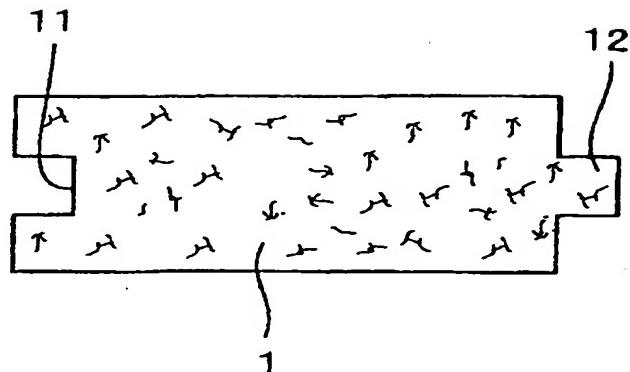
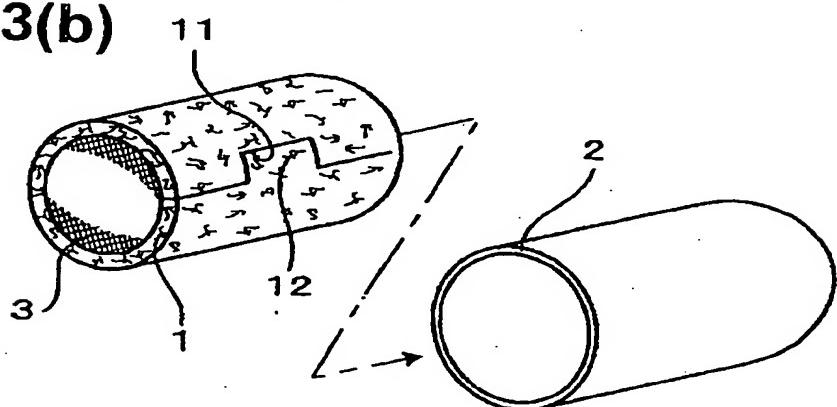
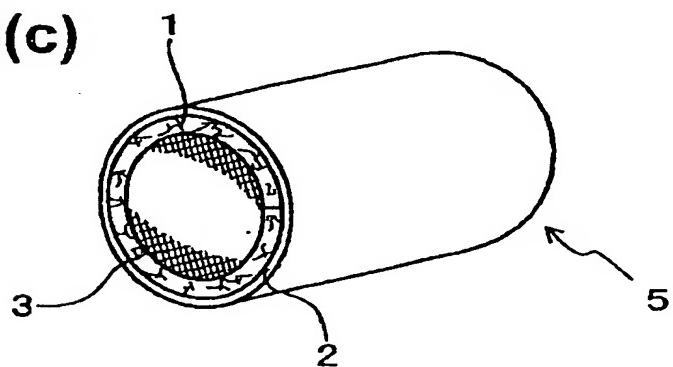
15. 触媒コンバータ（5）は
触媒担持体（3）と、
前記触媒担持体を覆う金属製シェル（2）と、
触媒担持体（3）と金属製シェル（2）との間に配置される保持シール材（1）
とを備え、

前記保持シールは、ムライト結晶含有量が10%以下のアルミナーサリカ系セ
ラミックファイバを主成分とする纖維集合体からなり、前記セラミックファイバ
の一部同士は前記纖維集合体の厚さ方向に交絡している。

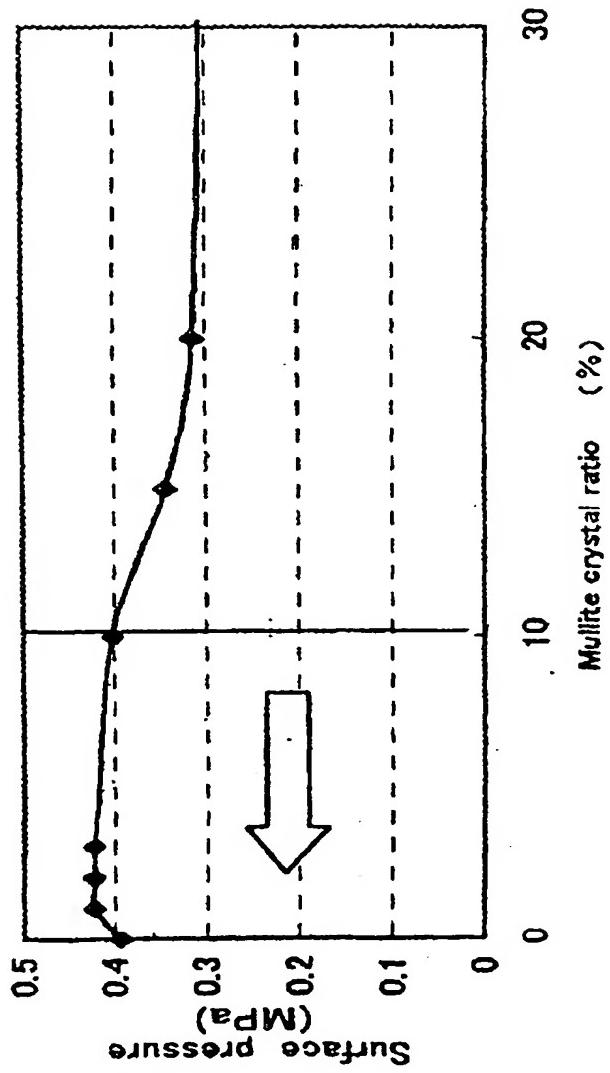
1/3

Fig. 1**Fig. 2**

2/3

Fig. 3(a)**Fig. 3(b)****Fig. 3(c)**

3/3

Fig. 4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP01/09103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ F01N 3/28, D04H 1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ F01N 3/28, D04H 1/42Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-286514 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 31 October, 1995 (31.10.95), column 2; table 3 (Family: none)	1-15
A	JP 11-82006 A (Denki Kagaku Kogyo K. K.), 26 March, 1999 (26.03.99), column 1 (Family: none)	1-15
A	US 5866079 A (NGK Insulators, Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95), column 1 & JP 7-77036 A	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 09 January, 2002 (09.01.02)	Date of mailing of the international search report 22 January, 2002 (22.01.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' F01N 3/28, D04H 1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
Int. Cl' F01N 3/28, D04H 1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-286514 A (三菱化学株式会社), 31. 10 月. 1995 (31. 10. 95), 第2欄, 表3 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 11-82006 A (電気化学工業株式会社), 26. 3 月. 1999 (26. 03. 99), 第1欄 (ファミリーなし)	1-15
A	US 5866079 A (日本碍子株式会社), 20. 3月. 1 995 (20. 03. 95), 第1欄&JP 7-77036 A	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 01. 02

国際調査報告の発送日

22.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

危田 貴志

3T 9719

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3355